



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

①⑫ **Patentschrift**
①⑩ **DE 198 26 382 C 2**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 23 F 4/00
H 01 L 21/308

②① Aktenzeichen: 198 26 382.1-45
②② Anmeldetag: 12. 6. 1998
④③ Offenlegungstag: 16. 12. 1999
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 7. 2. 2002

DE 198 26 382 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:
Robert Bosch GmbH, 70469 Stuttgart, DE

⑦② Erfinder:
Laermer, Franz, Dr., 70437 Stuttgart, DE; Schilp,
Andrea, 73525 Schwäbisch Gmünd, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE 42 41 045 C1
Solid State Technol. 8/1982, 79-83;

⑤④ Verfahren zum anisotropen Ätzen von Silicium

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum anisotropen Ätzen von Silicium von vorzugsweise mit einer Ätzmaske definierten Strukturen, mittels eines Plasmas, wobei während eines Polymerisationsschrittes auf die durch die Ätzmaske definierte laterale Begrenzung der Strukturen ein Polymer aufgebracht wird, das während des nachfolgenden Ätzschrittes teilweise wieder abgetragen und auf den infolge der Ätzreaktion neu gebildeten, tiefer gelegenen Strukturseitenwänden redeponiert wird, und wobei das Ätzen mit einem Ätzgas, das 3-40 Vol.-% Sauerstoff aufweist, durchgeführt wird.
Hierdurch kann eine Vermeidung von Schwefelkontamination im Abgasbereich beim Hochratenätzen von Silicium erreicht werden.

DE 198 26 382 C 2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum anisotropen Ätzen von Silicium nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Stand der Technik

[0002] Aus der DE 42 41 045 A1 ist ein Verfahren zum anisotropen Ätzen von Silicium von vorzugsweise mit einer Ätzmaske definierten Strukturen, insbesondere lateral exakt definierten Ausnehmungen in Silicium, mittels eines Plasmas bekannt, wobei der anisotrope Ätzvorgang in separaten, jeweils alternierend aufeinanderfolgenden Ätz- und Polymerisationsschritten getrennt durchgeführt wird, welche unabhängig voneinander gesteuert werden, und wobei während des Polymerisationsschrittes auf die durch die Ätzmaske definierte laterale Begrenzung der Strukturen ein Polymer aufgebracht wird, das während des nachfolgenden Ätzschrittes teilweise wieder abgetragen wird und in den durch die Ätzreaktion neu gebildeten, tiefer gelegenen Teilen der Seitenwand redeponiert wird, wodurch ein lokaler Kantenschutz und lokale Anisotropie bewirkt wird.

[0003] Hierbei wird vorzugsweise Schwefelhexafluorid, SF_6 , als fluorlieferndes Ätzgas alternierend mit einem teflonartige Polymere bildenden Passivierungsgas von Trifluormethan CHF_3 in einem hochdichten Plasma, z. B. mit induktiver Anregung (ICP = Inductively-Coupled Plasma) oder mit Mikrowellenanregung (PIE = Propagation Ion Etching) eingesetzt, um Silicium mit sehr hohen Raten anisotrop zu ätzen. Unter Hochratenätzen werden beispielsweise Raten von 5 $\mu\text{m}/\text{min}$ verstanden.

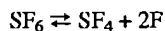
[0004] Hierbei kann gleichzeitig eine sehr hohe Selektivität gegenüber der Maskierschicht von beispielsweise Photoresist erreicht werden. Während der Depositionsschritte wird auf den Seitenwänden geätzter Strukturen ein Seitenwandpolymer abgeschieden. Während der Ätzschritte wird an sich isotrop im Silicium weitergeätzt, wobei durch Abtrag und Redeposition des Seitenwandpolymermaterials zu tieferliegenden Teilen des Ätzgrabens lokal bereits beim Weiterätzen ein wirksamer Schutz der neu freizulegenden Seitenwände bewirkt wird. Durch diese Verschleppung des Seitenwandpolymers zu tieferen Teilen des Ätzgrabens während des Weiterätzens wird eine lokale Anisotropie des an sich isotropen, da fluorbasierten Ätzprozesses erreicht. Für den Abtrag und die Redeposition ist der Anteil von Ionen verantwortlich, der während des Ätzschrittes durch die während der Ätzzyklen angelegte Vorspannung beispielsweise zu einem Wafer hin beschleunigt wird, jedoch nicht exakt senkrecht auf diesen einfällt und daher nicht unmittelbar den Ätzgrund, sondern die Strukturseitenwände trifft und dort das Seitenwandpolymer tiefer schiebt. Dieser Anteil der nicht exakt senkrecht einfallenden Ionen muß daher für die Prozeßführung optimal eingestellt werden und auch die Ionenenergie über die Hochfrequenzleistung, die die Vorspannung der Substrate zum Plasma bewirkt, so gewählt werden, daß ein senkrecht Wandprofil mit minimaler Wandrauhigkeit erreicht wird.

[0005] In einer bevorzugten Ausgestaltung des in der DE 42 41 045 A1 beschriebenen Verfahrens wird z. B. ein Druck von 13,3 μbar beim Depositionszyklus und ein Druck von 26,6 μbar beim Ätzzyklus gewählt. Um die Drücke entsprechend den Angaben einzustellen, kann z. B. ein langsamer Druckregler auf 19,95 μbar Solldruck eingestellt werden. Wegen der unterschiedlichen effektiven Gasflüsse während der Depositions- und Ätzzyklen wird dann ein Druck von ungefähr 13,3 μbar im Depositionsschritt selbstständig erreicht. Bei diesem Wert ist der Depositionsprozess am effi-

zientesten. Im Ätzschritt wird ein Druck von etwa 26,6 μbar selbstständig erreicht, was für den Ätzschritt einen günstigen Wert darstellt. Es kann auch ein schneller Druckregler mit zwei unabhängigen Sollwertvorgaben eingesetzt werden, um den Depositionsschritt- und Ätzschrittdruck auf die gewählten Werte einstellen zu können.

[0006] Bei diesem bekannten Verfahren tritt jedoch folgendes Problem auf:

Die für den Ätzschritt wesentliche Reaktion zur Freisetzung von Fluorradikalen ist die Zersetzung von SF_6 in SF_4 gemäß folgender Gleichung:



[0007] Da unter den Reaktionsbedingungen das Gleichgewicht der Reaktion auf der Seite der freien Fluorradikale liegt, steht eine große Menge dieser Radikale zur Verfügung. Deshalb kann selbst bei sehr hohen Anregungsdichten im Plasma, wobei einige 10% des zugeführten SF_6 auf die beschriebene Weise umgesetzt wird, von der Rückreaktion hemmenden Additiven abgesehen werden. Es wird jedoch ein relativ geringer Anteil des SF_6 über das SF_4 hinaus zu noch fluorärmeren Schwefelfluoridverbindungen oder bis zu Schwefelatomen umgesetzt.

[0008] Für den beschriebenen Ätzprozeß selbst ist das Auftreten von Schwefel ohne Bedeutung, da bei den angegebenen Prozeßdrücken bei einer Substrattemperatur von 30°C und selbst bei tieferen Substrattemperaturen von beispielsweise -30°C keine Schwefelabscheidung auf der Waferoberfläche oder in der Prozeßkammer auftreten kann. Im Bereich der Vakuumpumpen, insbesondere bei Turbomolekularpumpen und in der Abgasleitung der Turbopumpen, wo der Gasdruck vom Prozeßdruck auf den Hinterdruck der Turbopumpe erhöht wird, tritt jedoch eine äußerst nachteilige Schwefelabscheidung, insbesondere an nicht beheizten Wänden, auf. Der Bildung von Schwefel liegt die übliche Reaktion von Schwefelatomen zu den bekannten schwefelförmigen Ringmolekülen, insbesondere von S_8 zugrunde. Diese Kontamination der Abgasleitungen und von Teilen der Turbopumpe mit Schwefelablagerungen kann einerseits mittelfristig zum Ausfall der Turbopumpe führen und bringt andererseits die Gefahr mit sich, daß größere Mengen an losem Schwefelstaub ungewollt in die Prozeßkammer verschleppt werden, wenn beispielsweise die Vakuumpumpen abgeschaltet werden oder ausfallen.

[0009] Aus M. E. Coe und S. H. Rogers, Solid State Technology, 8, (1992), Seiten 79 bis 83, ist ein Plasmaätzverfahren mit einer Ätzanlage mit zwei planaren Elektroden und einem dazwischen befindlichen Siliziumwafer bekannt, wobei die Elektroden mit einer Hochfrequenz von 380 kHz beaufschlagt werden. Weiter wird dort dem Ätzgas SF_6 während des Ätzens Sauerstoff in einer Konzentration von 5 Vol-% bis 50 Vol-% zugesetzt, um Abscheidungen von Schwefel auf dem geätzten Siliziumwafer oder den Kammerinnenwänden zu vermeiden. Der Prozessdruck beim Ätzen liegt zwischen 230 μbar und 434 μbar .

[0010] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der gattungsmäßigen Art bereitzustellen, durch das die Schwefelkontamination im Abgasbereich beim anisotropen Ätzen von Silicium vermieden werden kann.

[0011] Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe überraschenderweise durch ein Verfahren zum anisotropen Ätzen von Silicium durch vorzugsweise mit einer Ätzmaske definierten Strukturen mittels eines Plasmas gelöst, wobei während eines Polymerisationsschrittes auf die durch die Ätzmaske definierte laterale Begrenzung der Strukturen ein Polymer aufgebracht wird, das während des nachfolgenden

Ätzschrittes teilweise wieder abgetragen und auf den neu gebildeten, tiefer gelegenen Seitenwänden redeponiert wird, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Ätzen mit einem Ätzgas, das 3–40 Vol.-% Sauerstoff aufweist, durchgeführt wird.

[0012] Der Erfolg dieses Verfahrens war insbesondere deshalb überraschend, weil der eigentliche Ätzprozeß durch die Sauerstoffzugabe praktisch nicht beeinflußt wird.

[0013] Der besondere Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt einerseits darin, daß die Lebensdauer der Turbopumpen erheblich verlängert wird und andererseits, daß eine Schwefelkontamination der Prozeßkammer durch ungewollte Verschleppung von Schwefelstaub aus dem Abgasbereich ausgeschlossen ist.

[0014] Erfindungsgemäß werden diese in der Vergangenheit große Probleme bereitenden Nachteile des bekannten Ätzverfahrens nunmehr auf eine einfache Weise vollständig beseitigt.

[0015] In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt der Sauerstoffanteil während der gesamten Dauer des Ätzschrittes 5–25 Vol.-%, in einer besonders bevorzugten Ausführungsform während der gesamten Dauer des Ätzschrittes 10–15 Vol.-% des Ätzgases.

[0016] Die Zugabemenge von Sauerstoff kann deshalb klein bleiben, da nur ein geringer Anteil der SF_6 -Moleküle zu Schwefelatomen zersetzt wird. Da ferner SF_6 und SF_4 unter den Ätzbedingungen kaum mit Sauerstoff reagieren, bleibt der Sauerstoffverlust durch Reaktionen mit diesen Molekülen vernachlässigbar klein. Dies ist auch ein Grund dafür, daß durch die Sauerstoffzugabe beim Ätzprozeß keine Erhöhung der freien Fluorradikalkonzentration auftritt, was etwa bei einem CF_4 -Plasma bekanntermaßen der Fall ist.

[0017] Bei dem niedrigen Druck, der in der Prozeßkammer herrscht, werden auch nur wenige Schwefelatome durch Oxidationsreaktionen abgefangen. Da die Schwefelatome dort auch nicht stören, ist dies ohne Bedeutung.

[0018] Während der Verdichtung des Abgases in der Turbomolekularpumpe bzw. in der Turbopumpe und in den Abgasleitungen tritt jedoch erfindungsgemäß nunmehr an die Stelle der Molekülbildungsreaktion zu den bekannten Schwefelringen eine Oxidation der Schwefelatome zu flüchtigem SO bzw. SO_2 auf. Als Nebenreaktion kommt es auch zur Bildung von flüchtigen Schwefelfluoriden und Schwefeloxidfluoriden. Auf diese Weise findet keine störende Schwefelabscheidung mehr statt und die Turbopumpen bzw. die Turbomolekularpumpen und die Abgasleitungen bleiben vorteilhafterweise frei von Schwefelstaub.

[0019] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist wesentlich, daß die Menge des während des Ätzprozesses zugeführten Sauerstoffs relativ gering bleibt und so die Konzentration der Sauerstoffatomradikale im Plasma klein ist, so daß diese keinen negativen Einfluß auf den Gesamtprozeß des Ätzens ausüben können.

[0020] Es soll nämlich beispielsweise der Lackmaskenabtrag von Wafern nicht erhöht werden, d. h. es ist ein Ziel, daß die sehr hohe, vorteilhafte Lackmaskenselektivität des Ätzprozesses von $> 100 : 1$, z. B. $100-200 : 1$ erhalten bleibt. Ferner soll auch der Seitenwandfilmtransportmechanismus, der für das Entstehen glatter Seitenwände verantwortlich ist, bestehen bleiben. Das Seitenwandpolymer soll also im wesentlichen in die Tiefe der Ätzgräben vorwärtsgespült werden und nicht durch Oxidation zu nicht mehr redepositionsfähigen Verbindungen umgewandelt werden. Die Konzentration an gebildeten Sauerstoffatomradikalen, die den Photolack der Lackmaske oder das Seitenwandpolymer irreversibel umwandeln können, muß also klein bleiben gegenüber dem ionenunterstützten Abtrag durch Fluorradikale, der eine nachfolgende Redeposition erlaubt.

[0021] Bei dem Ätzprozeß ist ferner die Bildung von Siliciumoxiden aus der Reaktion von Siliciumfluoriden, dem Reaktionsprodukt der Siliciumätzung durch Fluor, mit Sauerstoffatomradikalen unerwünscht, weil es hierdurch zu einer Redeposition von Siliciumdioxid auf der Waferoberfläche kommen kann. Silicium-Sauerstoff-Verbindungen sind chemisch sehr stabil und werden deshalb bei den niedrigen Ionenenergien des anisotropen Ätzverfahrens nicht mehr vollständig abgebaut, so daß es zu einer Mikromaskierung auf dem Ätzgrund kommen kann. Hierfür ist insbesondere Siliciumdioxid verantwortlich. Diese Mikromaskierung kann zur Bildung von Nadeln, Zacken, Mikrorauhigkeiten oder sogar zu dem sogenannten schwarzen Silicium (black silicon) führen. Aufgrund der für die hohe Maskenselektivität optimierten Prozeßparameter erlaubt die Prozeßführung keine zuverlässige Entfernung von Siliciumdioxidablagerungen, weil hierfür die Ionenenergie nicht ausreicht. Die Selektivität des Prozesses gegenüber SiO_2 ist $> 200 : 1$; z. B. $200-300 : 1$, was SiO_2 zu einer sehr widerstandsfähigen Maskierung macht.

[0022] Ein Zusatz von Sauerstoffgas in den beanspruchten Mengenbereichen zeigt praktisch noch keine der beschriebenen nachteiligen Effekte, d. h. die Prozeßeigenschaften werden praktisch nicht verändert und die Ätzraten, die Selektivität und das Seitenwandprofil bleiben erhalten, wie bei einem entsprechenden Prozeß ohne die erfindungsgemäße Sauerstoffzugabe. So können beispielsweise bei einem Gasfluß von $20 \text{ sccm O}_2 = 20 \text{ Norm-cm}^3/\text{min O}_2$ Substrate wie 6"-Siliciumwafer sogar ganzflächig über viele Stunden abgedünnt werden, ohne daß es zur Bildung von Nadeln, Zacken oder schwarzem Silicium kommt. Gegenüber der Lackmaskenselektivität, den Ätzraten und der Seitenwandrauigkeit verhalten sich die Sauerstoffkonzentrationen neutral. Andererseits sind die angegebenen Konzentrationen völlig ausreichend, um Schwefelausscheidungen im Abgasbereich und in den Pumpen auszuschließen.

[0023] Der Sauerstofffluß kann während der gesamten Dauer der Ätzschritte eingeschaltet bleiben. Es ist jedoch erfindungsgemäß auch möglich, den Sauerstoff nur während kurzer Intervalle, von vorzugsweise $0,1-1 \text{ s}$ innerhalb jeden Ätzschrittes zuzusetzen. Es ist ferner möglich, das Sauerstoff enthaltende Ätzgas nur am Anfang und/oder am Ende eines Ätzschrittes einzusetzen.

[0024] Durch diese erfindungsgemäße Ausführungsform bleibt der Ätzschritt die meiste Zeit über frei von der Sauerstoffzugabe und wird nur relativ kurzzeitig beeinflußt. Hierbei ist allerdings zu beachten, daß der O_2 -Gasfluß so hoch gewählt werden muß, daß im Abgasbereich sicher keine Schwefelausscheidung möglich ist.

[0025] Vorzugsweise wählt man für die in den Ätzschritten und Polymerisationsschritten eingesetzten Medien Gasflüsse von $10-200 \text{ Norm-cm}^3/\text{min}$ und Prozeßdrücke von 5 bis $100 \mu\text{bar}$. Die Plasmaerzeugung erfolgt vorzugsweise mit einer Mikrowelleneinstrahlung bei Leistungen zwischen 100 und 1500 W oder mit einer Hochfrequenzeinstrahlung bei Leistungen zwischen 100 und 2000 W in einer induktiv gekoppelten Plasmaquelle.

[0026] Als teflon®artige Polymere bildende Passivierungsgase können Trifluormethan CHF_3 , Hexafluorpropen C_3F_6 oder Octafluorocyclobutan C_4F_8 eingesetzt werden.

[0027] Hexafluorpropene C_3F_6 und insbesondere Octafluorocyclobutan C_4F_8 eignen sich insbesondere bei Anwendung eines Plasmas mit induktiver Anregung (ICP), da solche ICP-Quellen eine geringere chemische Aktivität aufweisen als die der DE 42 41 045 zugrunde liegende Mikrowellenquelle und daher passivierungsfreudigere Gase benötigt werden.

[0028] Es ist wesentlich, daß der Sauerstoff nur während

der Ätzschritte zugesetzt wird und während der Depositionsschritte abgeschaltet wird. Sauerstoff beim Depositionsschritt würde die Bildung von teflonartigen Polymeren auf den Strukturseitenwänden massiv beeinträchtigen, weil die teflonbildenden Radikale CF_2 oder $\cdot(\text{CF}_2)_n\cdot$ naturgemäß eine sehr hohe Affinität zu Sauerstoffmolekülen aufweisen. Dadurch käme die Polymerisation der teflonbildenden Radikale zum Stillstand, so daß kein Seitenwandschutz in üblicher Weise mehr erreicht werden und der Depositionsschritt ineffizient würde.

[0029] Im folgenden wird der Parametersatz für ein Ausführungsbeispiel angegeben.

1. Depositionszyklen

Druck: 13,3 μbar

Gasfluß: 100 sccm C_4F_8

Leistung an der hochdichten Plasmaquelle: 600–2000 W, z. B. 800 W (13,56 MHz für ICP oder 2,45 GHz für PIE)

Vorspannungsleistung: 0 W

Schrittdauer: 5 s

2. Ätzzyklen

Druck: 26,6 μbar

Gasfluß: 130 sccm SF_6 + 20 sccm O_2

Leistung an der hochdichten Plasmaquelle: 600–2000 W, z. B. 800 W (13,56 MHz für ICP oder 2,45 GHz für PIE)

Vorspannungsleistung: 7 W

Schrittdauer: 9 s

Substrattemperatur: +30°C

Patentansprüche

1. Verfahren zum anisotropen Ätzen von Silizium von vorzugsweise mit einer Ätzmaske definierten Strukturen, mittels eines Plasmas, wobei während eines Polymerisationsschrittes auf die durch die Ätzmaske definierte laterale Begrenzung der Strukturen ein Polymer aufgebracht wird, das während des nachfolgenden Ätzschrittes teilweise wieder abgetragen und in durch die Ätzung neu gebildeten, tiefer gelegenen Teilen der Seitenwand redeponiert wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Ätzen mit einem schwefelhaltigen Ätzgas, das zumindest zeitweise 3 Vol.-% bis 40 Vol.-% Sauerstoff aufweist, bei einem Prozessdruck von 5 μbar bis 100 μbar durchgeführt wird, und dass während der Polymerisationsschritte kein Sauerstoff zugesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Ätzen mit einem Ätzgas, das während der gesamten Dauer des Ätzschrittes 5–25 Vol.-% Sauerstoff aufweist, durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Ätzen mit einem Ätzgas, das während der gesamten Dauer des Ätzschrittes 10–15 Vol.-% Sauerstoff aufweist, durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1–3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Sauerstoff enthaltendes Ätzgas nur während Intervallen von 0,1–1 s innerhalb eines Ätzschrittes eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1–3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Sauerstoff enthaltendes Ätzgas nur am Anfang und/oder am Ende eines Ätzschrittes eingesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1–5, dadurch gekennzeichnet, daß man für die in den Ätzschritten und Polymerisationsschritten eingesetzten Medien Gasflüsse von 10–200 Norm- cm^3/min

und Prozeßdrücke von 5 bis 100 μbar wählt.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1–6, dadurch gekennzeichnet, daß die Erzeugung eines hochdichten Plasmas mit Mikrowelleneinstrahlung bei Leistungen zwischen 100 und 1500 W erfolgt.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1–6, dadurch gekennzeichnet, daß die Erzeugung eines hochdichten Plasmas mit Hochfrequenzeinstrahlung bei einer Leistung zwischen 100 und 2000 W mit induktiver Anregung erfolgt.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1–8, dadurch gekennzeichnet, daß die Substrate während der gesamten Dauer des Ätzschrittes mit einer Ionenenergie von 1–50 eV, vorzugsweise von 5–30 eV beaufschlagt werden.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1–9, dadurch gekennzeichnet, daß die Substrate während der Polymerisationsschritte mit einer Ionenenergie von 1–50 eV, vorzugsweise von 5–30 eV, insbesondere von 15 eV beaufschlagt werden.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1–10, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschleunigung der Ionen zum Substrat mittels einer an die Substratelektrode angelegten Hochfrequenzleistung erfolgt.